Uber 2.3 Naphtalinderivate.

Inaugural-Dissertation

verfasst und einer

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Sigismund von Zakrzewski

aus Posen.

Posen.
Drukarnia Dziennika Poznańskiego.
1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0055

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. P. Friedländer im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit auch an dieser Stelle diesem, meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Teil werden liess.

Gleichzeitig ist es mir eine willkommene Pflicht Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. C. Engler, sowie Herrn Professor Dr. Dieckhoff für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen bestens zu danken.

Über

2.3 Naphtalinderivate.

Einleitung.

Während die theoretisch möglichen Substitutionsproducte des Benzols fast vollständig untersucht und hinsichtlich ihrer Stellungsisomerie aufgeklärt sind, liegen die Verhältnisse in der Naphtalinreihe wesentlich anders. Vor allem erschwert hier die grosse Zahl der Isomeren ihre Untersuchung. Monoderivate des Benzols existiren bekanntlich nur in einer Form, von Bisubstitutionsproducten sind drei, von Trisubstitutionsproducten sechs (mit verschiedenen Substituenten) möglich. Beim Naphtalin dagegen existiren zwei Monoderivate, zehn Biderivate mit gleichen, vierzehn mit ungleichen Substituenten und 218 Triderivate.

Die Untersuchung dieser zahlreichen Isomeren wäre schwerlich in dem Masse in Angriff genommen, wie dies seit einigen Jahren der Fall ist, (vor allem durch Armstrong, Erdmann, Cleve und andere), wenn nicht eine ganze Zahl dieser Naphtalinderivate sich als brauchbare Anfangsmaterialien für die Farbenindustrie erwiesen hätte. Es gilt dieses namentlich für die verschiedenen α und β Naphtol- resp. Naphtylaminsulphosäuren, für Amidooxy-Dioxy- und Diamidonaphtaline und deren Sulphosäuren.

Die fabrikmässige Darstellung vieler dieser Verbindungen, und die bei ihrer Bildung gemachten Beobachtungen ermöglichten in manchem Falle erst eine erfolgreiche

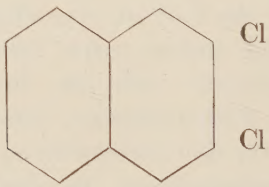
wissenschaftliche Untersuchung durch Schaffung eines bequemen Ausgangsmaterials, wie denn auch vorliegende Arbeit durch das Vorhandensein eines solchen wesentlich erleichtert wurde.

Von besonderem Interesse sind beim Studium der Naphtalinderivate die Beziehungen, welche sich zwischen denselben und analog substituirten Benzolderivaten ergeben. Neben zahlreichen Analogien zeigen nämlich die Derivate der Naphtalinreihe häufig beträchtliche Abweichungen von den in gleicher Stellung substituirten Benzolderivaten. Ich erinnere hier beispielsweise nur an den leichten Uebergang des 1.2 Dioxynaphtalins, welches dem Brenzcatechin entspricht, in das der Benzolreihe fehlende ·ortho-Chinon. Ein derartiges, vergleichendes Studium, dass natürlich nur bei einseitigsubstituirten Naphtalinderivaten ausführbar ist, dürfte wohl am ehesten Anhaltspunkte zur Aufklärung der Structur des Naphtalins geben.

Von den hierher gehörigen Verbindungen sind die 1.2 und 1.4 Derivate bereits eingehender untersucht. Weniger gilt dieses von den 1.3 der Naphtalinreiche, während von den 2.3 Derivaten, welche mit den ortho-Verbindungen der Benzolreihe Analogien zeigen müssten, bisher nur Verbindungen vereinzelt dargestellt sind.

Es sind dieses:

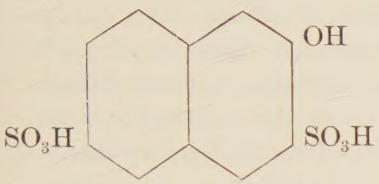
1. Dichlornaphtalin,

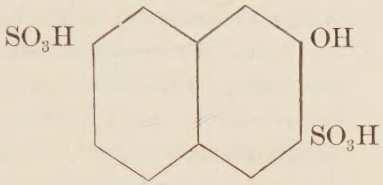


welches aus Naphtalintetrachlorid durch Erhitzen desselben mit feuchtem Silberoxyd entsteht,*)

*) B. 13. 1870.

2. β Naphtolsulphosäure R und F.





welche durch Sulphuriren der sogenannten Schäfferschen Sulphosäure resp. F-Säure entstehen.*)

Die Richtigkeit der Constitution der R-Säure haben folgende Versuche bewiesen.

β Naphtolsulfosäure R wurde in Autoclaven mit Ammoniak erhitzt, wodurch sie in die entsprechende Amidosulphosäure übergeführt wurde. Diese dann diazotirt und nachträglich mit Zinnchlorür und Salzsäure in die entsprechende Hydrazoverbindung übergeführt, giebt mit Kupfersulphat erhitzt eine Naphtalindisulphosäure.**) Das entsprechende Dioxynaphtalin ist identisch mit dem, welches aus der α Naphtalindisulphosäure 3.6 von Ebert & Merz entsteht. Dadurch ist die Stellung der beiden Sulphogruppen in der R-Säure festgestellt, nämlich 3 und 6, und da β Naphtol das Ausgangsproduct war, kommt der Hydroxylgruppe die Stellung 2 zu.

Die Constitutionsformel der β Naphtoldisulphosäure ist demnach

Durch Schmelzen mit Aetznatron bei 220°—30° lässt sich die Sulphogruppe 3 glatt durch die Hydroxylgruppe

---

*) B. 20. 2701.
**) B. 13. 1958.

ersetzen. Man gelangt so zu der 2.3 Dioxynaphtalinmonosulphosäure, deren Bildung auf diesem Wege in einer versagten Patentanmeldung*) beschrieben wurde.

Aus dieser leicht zu erhaltenden Säure, stellte ich mir durch Eliminiren der Sulphogruppe mit verdünnter Schwefelsäure das 2.3 Dioxynaphtalin dar, welches mir als Ausgangsproduct zur Gewinnung anderer 2.3 Derivate diente, und welche im Folgenden beschrieben sind.

Wie früher gesagt, lag die Vermutung nahe, dass diese Derivate Analogien mit den entsprechenden ortho-Verbindungen der Benzolreihe zeigen würden. Charakteristisch für diese ist unter anderem, ausser der Farbenreaction mit Eisenchlorid, ihr Verhalten gegen Salpetrigesäure, mit der sie eine Azimidoverbindung bilden, alsdann ihr Verhalten gegen Säuren, mit denen statt der zu erwartenden Diazoverbindungen unter Austritt zweier Molecüle Wasser Anhydrobasen entstehen, und endlich die Bildung von Chinoxalin und Derivaten desselben.

Da zu den drei letztgenannten Reactionen eine ortho-Diamidoverbindung nötig ist, so war es vor allem nötig, das entsprechende ortho-Diamidonaphtalin darzustellen.

Der Weg, auf dem man zu demselben gelangen konnte, war durch das Vorhandensein des neuen Dioxynaphtalins von selbst, der Analogie nach, gegeben. Und in der That wurde dieses durch Erhitzen von Dioxynaphtalin mit Ammoniak gewonnen.

Als Ergebnis der Untersuchungen dieser neuen Verbindungen kann festgestellt werden, dass dieselben mit den entsprechenden Derivaten der Benzolreihe eine weit grössere Analogie zeigen als die schon bekannten 1.2 Derivate des Naphtalins. So liefert 2.3 Dioxynaphtalin eine ähnliche Farbenreaction wie Brenzkatechin mit Eisenchlorid. Auch konnte es nicht in eine etsprechende ortho Chinonverbin-

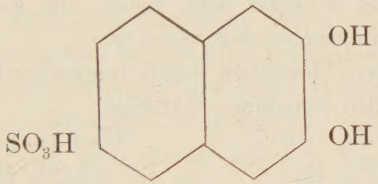
*) Friedländer II. 4153 Patentanmeldung der Ferbwerke Meister Lucius & Brüning.

dung umgewandelt werden. Dagegen vereinigt es sich leicht zu Azofarbstoffen. Auch 2.3 Amidonaphtol, Naphtylendiamin erinnern an die entsprechenden Amidophenole und Phenylendiamine. Wie bei letzterem konnte auch hier eine Anhydrobase, ein Azimid und verschiedene Chinoxalinderivate erhalten werden.

Die experimentellen Ergebnisse finden sich in folgendem zusammengestellt.

Experimenteller Teil.

Dioxynaphtalinmonosulphosäure 2.3.6.



Die Darstellung dieser Verbindung führte ich nach den Angaben der Patentanmeldung*) mit dem Unterschiede aus, dass ich die zum Schmelzen benutzte Natronlauge in ihren Mengen bedeutend erhöhte, weil ein gleichmässiges Durchrühren der Schmelze im kleinen nicht möglich war.

β Naphtoldisulphosäure R. wurde in einem Silbertiegel mit einer 5—6 fachen Menge Aetznatron auf 200°—220° erhitzt. Die Masse, welche anfangs gelblich war, bräunte sich schnell unter gleichzeitigem Aufschäumen. Nach einer Stunde ungefähr konnte man das Ende der Reaction an dem Aufhören des Schäumens beobachten. Zugleich wurde die anfangs dicke Masse dünnflüssig. Sie erstarrte beim Abkühlen, und als die Temperatur genügend gesunken war, wurde vorsichtig in den Tiegel Wasser zugegeben. Unter starker Wärmezunahme löste sich die Schmelze im Wasser

*) Friedländer II. 4153.

auf, worauf die Lösung nach dem Neutralisiren heiss filtrirt wurde. Beim Erkalten und gleichzeitigen Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich das β dioxysulphosaure Natrium in fast weissen, glitzernden Krystallen aus.

Das so erhaltene Salz ist in heissem Wasser leicht löslich, weniger in kaltem; fast unlöslich in Kochsalzlösung. Eisenchlorid färbt die verdünnte wässrige Lösung intensiv violettblau. Durch Zusatz von Soda schlägt die Farbe in braunrot um.

Das Bariumsalz.

Eine concentrirte Lösung des Salzes wurde mit einer solchen von Chlorbarium behandelt, und zwar letztere im Überschuss. Es scheidet sich dabei ein weisser Niederschlag des Bariumsalzes der Säure aus.

Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,421 g.

Berechnet.	Gefunden.
22,3% Ba.	22,1% Ba.

Die Constitution der eben beschriebenen Dioxysulphosäure ergibt sich auf Grund folgender Betrachtung.

Beim Zusammenschmelzen der β Säure R. mit Aetznatron konnte die Hydroxylgruppe an Stelle der Sulphogruppe 3 oder 6 treten. Es konnte daher eine 2.6 oder 2.3 Dioxysulphosäure entstehen. Nun lässt sich in fast allen Fällen bei aromatischen Verbindungen die Sulphogruppe durch Wasserstoff ersetzen, wenn man die betreffende Sulphosäure mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf höhere Temperatur erhitzt. Das hierbei entstandene Dioxynaphtalin müsste also nach dem Eliminiren der Sulphogruppe die Constitution 2.6 oder 2.3 zeigen. Ersteres ist bereits bekannt und aus β Naphtolsulphosäure dargestellt worden. Da nun die hier entstandene Verbindung mit jener nicht identisch ist, muss das neue Dioxynaphtalin die Constitution 2.3 haben. Man sollte vermuten, dass auch die β Naphtoldisulphosäure F. (2. 3. 7) beim Schmelzen mit Natron das gleiche Pro-

dukt liefert. Dies ist indessen merkwürdigerweise nicht der Fall, indem bei dieser Säure die Sulphogruppe 7 durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird.

Dioxynaphtalin 2.3.

5—6 g. des β dioxysulphosauren Natriums 2.3.6 wurden mit 50—60 cc. verdünnter Schwefelsäure (Verdünnung 1:3) in Röhren aus leicht schmelzbarem Glase 12 Stunden lang auf 180°—190° erhitzt. Die Röhren enthielten immer neben flüssigem Reactionsproducte, aus dem sich beim Erkalten weisse blättrige Krystalle ausschieden, ein wenig dunkle harzige Masse. In dem Masse als die Temperatur über 190° stieg, nahm auch die Menge an Harz merklich zu. Was die Krystallmasse betrifft, so erwies sie sich, nachdem sie näher untersucht worden, als Dioxynaphtalin 2. 3.

Nachdem der Inhalt der Röhren in ein Becherglas gethan worden war, wurde er mit Wasser verdünnt, aufgekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich im Filtrat weisse Blätter von Dioxynaphtalin aus. Im Filter erstarrt die harzige Masse, welche im heissen Zustand weich war, zu einer festen Substanz, die nicht weiter untersucht wurde.

Das so gewonnene Dioxynaphtalin wird nun abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf einem Thonteller getrocknet. Das Filtrat enthält nur sehr wenig Substanz, da das Dioxynaphtalin in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Will man auch den Rest gewinnen, so dampft man entweder das Filtrat teilweise ab, und lässt aus der concentrirten Lauge wieder die Substanz auskrystallisiren, oder extrahirt gleich mit Aether.

Eigenschaften des Dioxynaphtalins.

Dioxynaphtalin 2.3 ist in Aether leicht löslich, desgleichen in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Ligroin, am schwersten in kaltem Wasser, während es in heissem ziemlich leicht löslich ist. Krystallisirt daraus in feinen weissen rhombischen Blättern.

Die wässrige Lösung färbt sich mit etwas Eisenchlorid intensiv blau.

Mit mehr Eisenchlorid entsteht ein blauer Niederschlag, der beim Kochen zu einer harzigen Masse zusammenbäckt.

Mit Bromwasser giebt es einen gelblichen Niederschlag, mit Kaliumchromat einen blauen, welcher in Aether unlöslich ist.

Mit Silbernitrat entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher erst nach längerem Stehen sich ausscheidet.

Schmelzpunkt 156°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet.	Gefunden.
5% H.	5,2% H.
75% C.	74,7% C.

Versuche, um Dioxynaphtalin 2.3 auf anderem Wege darzustellen.

Wie früher gesagt, geht das Natriumsalz der Naphtoldisulphosäure R. in Autoclaven mit concentrirtem Ammoniak erhitzt, in die entsprechende Amidodisulphosäure über. Es war nun interessant zu wissen, ob auch aus dieser Säure das Dioxynaphtalin zu gewinnen wäre. In der That ist auch solches gelungen.

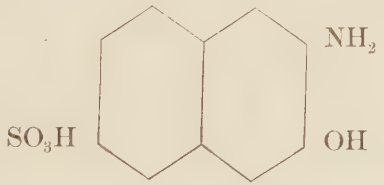
Das Natriumsalz der Amidodisulphosäure wurde in einem Silbertiegel mit Aetznatron auf 230°—240° erhitzt. Es tritt hier analog der Naphtoldisulphosäure R. an Stelle der Sulphogruppe 3 die Hydroxylgruppe ein. Nach $^1/_2$ Stunde

ungefähr ist die Reaction zu Ende, indem das Schäumen aufhört, und die Schmelze dünnflüssig wird. Zur erstarrten Schmelze gab man vorsichtig etwas Wasser zu und wiederholte den Vorgang so lange, bis alles sich in der inzwischen heissgewordenen Lauge aufgelöst hatte. Das Ganze wurde nun mit Salzsäure neutralisirt, heiss filtrirt und das Filtrat nachträglich angesäuert. Es scheiden sich dabei weisse schimmernde Blätter des amidooxysulphosauren Natriums aus, welche abgesäugt gewaschen und auf dem Thonteller getrocknet werden.

5—6 g. dieses Salzes wurden mit etwa 60 cc. verdünnter Schwefelsäure in leicht schmelzbaren Glasröhren 12 Stunden lang auf 200° erhitzt. Auch hier verharzte ein Teil der Substanz, das übrige ging in Dioxynaphtalin über, welches beim Erkalten der Röhren aus der verdünnten Säure auskrystallisirte. Dieses wurde dann auf dieselbe Weise, wie früher angegeben, behandelt.

Was die Constitution der Amidoxysäure R. anbetrifft, so ergiebt sie sich ohne weiteres aus dem Umstande, dass diese in Dioxynaphtalin übergeführt werden kann. Es tritt nämlich die Hydroxylgruppe analog wie bei der Disulphosäure R. in 3 ein.

Demnach die Constitutionsformel:



Bekanntlich kann man vom Naphtalinkerne eine Sulphogruppe abspalten, indem man die betreffende Substanz mit Wasser oder verdünnter Säure erhitzt, oder auf dieselbe Wasserstoff „in statu nascendi“ einwirken lässt. Unter Umständen kann Wasserstoff auf eine Amidogruppe derart einwirken, dass statt dieser eine Hydroxylgruppe eintritt.

In anbetracht dieses ist eine Reihe von Versuchen gemacht worden, die jedoch zu keinem günstigen Resultate geführt haben.

Die hierbei zur Untersuchung gezogenen Säuren waren folgende:

1. Amidooxysulphosäure R. (2.3.6.)
2. Amidooxysulphosäure G. (2.3.8.)
3. Naphtoldisulphosäure F. (2.3.7.)

Versuch mit der R-Säure.

In einem geschlossenen Gefässe wurde eine alkalische Lösung des Natriumsalzes dieser Säure mit 4% Natriumamalgam unter fortwährender Abkühlung kräftig durchgeschüttelt. Eine angesäuerte Probe der Lösung liess deutlich schwefelige Säure erkennen, welche durch die Abspaltung der Sulphogruppe entstand. Das Reactionsproduct, welches mit Aether extrahirt wurde, erwies sich mit Dioxynaphtalin 2.3 nicht identisch.

Dasselbe Verfahren wurde noch einmal wiederholt; jetzt aber ohne Abkühlung. Die Temperatur der Flüssigkeit stieg dabei merklich. Nach einiger Zeit liess man das Ganze erkalten, säuerte alsdann an und extrahirte den neuentstandenen Körper mit Aether. Dieser zeigte sich mit Dioxynaphtalin 2.3 identisch; die Ausbeute aber war eine schlechte.

Versuche mit der G-Säure.

Das Natriumsalz der Säure mit verdünnter Schwefelsäure (wie früher) in Gasröhren auf 180° erhitzt, verharzt vollkommen.

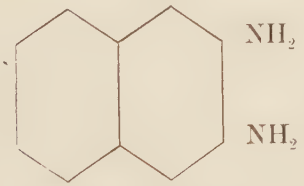
Auch ein Versuch mit Natriumamalgam hatte keinen Erfolg. Durch eine Lösung des Natriumsalzes in verdünnter Salzsäure wurde ein langsamer Strom Kohlensäure durchgeleitet und von Zeit zu Zeit Natriumamalgam zugegeben. Hierbei konnte keine Veränderung der Säure beobachtet werden.

Versuche mit der F-Säure.

Nach dem Ausfall dieser Versuche war es von Interesse, auch die zweite Naphtoldisulphosäure, in welcher die Stellung 2.3 vorkommt, nämlich die Naphtoldisulphosäure F. (2. 3. 7.) auf ein analoges Verhalten zu untersuchen. Auffallenderweise verliert diese indessen beim Verschmelzen mit Aetznatron nicht die Sulphogruppe 3, sondern 7, indem eine Dioxysulphosäure entsteht, welche in 2 und 7 die Hydroxylgruppen hat.

Umgekehrt konnte beim Erhitzen derselben mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° nicht, wie es zu erwarten war, die Sulphogruppe 7 eliminirt werden. Statt dessen wurde die Sulphogruppe 3 abgespalten, wodurch die ursprüngliche Monosulphosäure 2.7 zurückgebildet wurde.

Diamidonaphtalin 2.3.



In schwer schmelzbaren Röhren wurdem 2.3 g. Dioxynaphtalin 2.3 mit concentrirtem Ammoniak*) 12 Stunden lang auf 240° erhitzt. Auch hier bestand der Inhalt der Röhren nach Abkühlung aus einer braunen Flüssigkeit, braunen blättrigen Schuppen und einer braunen amorphischen Masse. Nachdem das Ganze in ein Becherglas gethan war, wurde es angesäuert, erwärmt und heiss filtrirt. Im Filter blieben zersetzte Substanz und Glasschuppen zurück.

Zum Filtrat wird nun Natronlauge solange zugegeben,

*) Beim Füllen der Röhren konnte man bemerken, dass Dioxynaphtalin mit conc. Ammoniak ein braunes Salz giebt, welches im Ueberschusse des letzteren unlöslich ist.

bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Man kann hierbei Folgendes bemerken: Beim Zugiessen des Alkalis entsteht ein grauer Niederschlag. Dieser wird immer dicker und erreicht sein Maximum, wenn die Flüssigkeit neutral reagirt. Von dem Augenblick an nimmt dessen Dichtigkeit merklich ab. Nun wird das Ganze eine Zeitlang gekocht, abgekühlt und über Asbest filtrirt. Das Waschen des Niederschlages geschieht mit kaltem Wasser, worauf die Substanz, aus Diamidonaphtalin bestehend, auf einem Thonteller getrocknet wird. Das so gewonnene Diamidonaphtalin enthält noch immer fremde Bestandteile. Um diese zu entfernen, wird die Substanz in kochendem Wasser aufgelöst und heiss filtrirt. Im Filter hinterbleiben die Verunreinigungen, aus dem kalten Filtrat dagegen scheidet sich Diamidonaphtalin 2.3 in weissen Flocken aus, welches dann filtrirt und auf dem Thonteller getrocknet wird.

Eigenschaften des Diamidonaphtalins 2.3.

Diamidonaphtalin 2.3 ist in Alkohol leicht, in Aether ziemlich leicht löslich, woraus es in weissgrauen Blättern auskrystallisirt. In heissem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, fällt aber daraus sehr rein aus.

Eine Lösung desselben in Aether mit Salzsäure angesäuert, giebt das salzsaure Salz, welches sich aus der Lösung in weissen Nadeln ausscheidet. Dieses ist in Wasser sehr leicht löslich; dagegen unlöslich in überschüssiger Salzsäure und wird durch solche aus der wässrigen Lösung gefällt.

Mit Schwefelsäure giebt Diamidonaphtalin das weisse schwefelsaure Salz, welches in kaltem Wasser schwer, dagegen leichter in heissem löslich ist.

Kaliumbichromat giebt in schwefelsaurer Lösung einen braunen Niederschlag, Platinchlorid in saurer Lösung gelbe Nadeln, die erst beim längeren Stehen entstehen, und zwar nur in der Kälte. Beim Erwärmen tritt Reduction ein.

Mit Diazonaphtionsäure giebt es einen kirschroten Farbstoff, welcher in Wasser unlöslich ist. Dagegen leichtlöslich in Alkohol. Mit Diazosulphosäure erwärmt, giebt es einen Farbstoff.

Alle Farbstoffe werden durch Reduction zerstört.

Eisenchlorid verursacht in starksalzsaurer Lösung keine Veränderung. Mit Chlorkalk tritt eine braune Färbung ein.

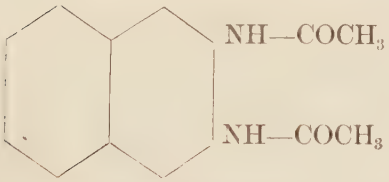
Schmelzpunkt 191°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Substanz: 0,203 g.

Berechnet.	Gefunden.
17.7% N.	17.9% N.

Die Diacetylverbindung.



A. Bistrzycki*) hat bewiesen, dass durch die Behandlung eines ortho-Diamins mit einem Säureanhydrid, wobei mindestens zwei Moleküle des Anhydrids auf ein Molekül des Diamins angewendet werden soll, bei gewöhnlichem Druck eine Diacyldiamidoverbindung entsteht, d. h. eine solche, in welcher je ein Wasserstoff der Amidogruppe durch ein Säureradical vertreten ist. Dieses Gesetz hat sich auch in unserem Falle als richtig erwiesen, indem Diamidonaphtalin 2.3 mit Essigsäureanhydrid eine Diacetylverbindung giebt.

In einem Becherglase wurde Diamidonaphtalin 2.3 mit Essigsäureanhydrid einige Zeit auf ungefähr 137° erhitzt, darauf Essigsäure zugegeben. Die Lösung hatte eine dunkle Farbe. Alsdann wurde die Flüssigkeit heiss filtrirt, abgekühlt

*) B. 23. 1046.

und mit Wasser verdünnt. Es scheiden sich dabei weissbraune Krystalle in Gestalt federförmiger Nadeln aus. Der Krystallbrei wurde abgesaugt und mit Ammoniak gewaschen.

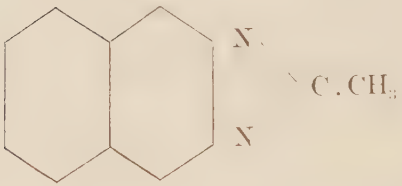
Schmelzpunkt 247°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,205 g.

Berechnet.	Gefunden.
5,7% H.	5,8% H.
69,1% C.	69,4% C.

Die Anhydrobase.



Es wurden 4 g. Diamidonaphtalin mit circa 100 g. Essigsäure am Rückflusskühler 3–4 Stunden lang erhitzt. Das Diamidonaphtalin löst sich hierbei mit dunkelbrauner Farbe in der Essigsäure auf. Nach dieser Zeit wurde das Reactionsproduct heiss filtrirt, (bei welcher Gelegenheit im Filter etwas zersetzte Substanz zurükblieb) abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Es entsteht sogleich eine Trübung. Beim Neutralisiren mit Ammoniak entsteht ein grauweisser Niederschlag, welcher filtrirt und gewaschen wird. Da die Base noch fremde Producte enthält, wird sie aus heissem Wasser umkrystallisirt, woraus sie in weissen Warzen ausfällt.

Eigenschaften.

Die Base ist in Essigsäure leicht löslich, etwas schwerer in heissem Wasser; in kaltem Wasser fast unlöslich.

Mit Silbernitrat giebt sie einen weissen Niederschlag, der später braun wird. Mit Eisenchlorid reagirt sie nur in der Wärme, wobei eine braune Trübung entsteht; desgleichen mit Kaliumbichromat und Chlorkalk.

Schmelzpunkt 168°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz 0,200 g.

Berechnet.	Gefunden.
5,4% H.	5,2% H.
79,1% C.	78,8% C.

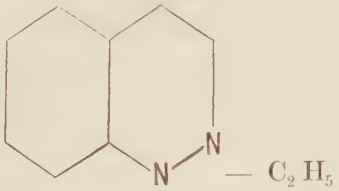
Dieselbe Anhydrobase erhält man auch durch Erhitzen einer Lösung von Diamidonaphtalin mit Essigsäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 140°. Sie wird dann durch Ammoniak gefällt gewaschen und umkrystallisirt.

Chinoxalinverbindungen.

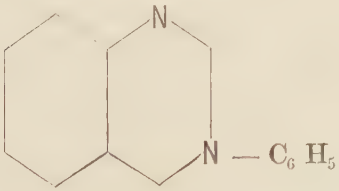
Denkt man sich an einen Benzolring einen anderen Ring, aus zwei Kohlenstoffen und zwei Stickstoffen bestehend, angelagert, so ergiebt sich beim Betrachten desselben sogleich die Möglichkeit verschiedener Isomeren. Die Verschiedenheit beruht auf der gegenseitigen Stellung der Kohlenstoffe und Stickstoffe zu einander.

Und in der That sind Körper dieser Art für sich und in Derivaten bekannt.

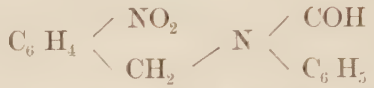
Ich erinnere hier beispielsweise an das von E. Fischer dargestellte Aethylcinnolin,



alsdann an das Phenildihydrochinazolin,

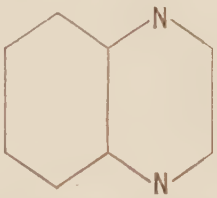


dargestellt durch C. Paal und M. Busch durch Reduction von ortho Nitrobenzylformanilid*).



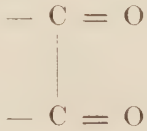
Eine weitere Gruppe von Körpern dieser Art bilden das Chinoxalin und dessen Derivate.

So hat Hinsberg**) aus ortho-Phenylendiamin und Glyoxal Chinoxalin erhalten, dessen Constitution aus der Bildungsweise ersichtlich ist



Indem er nun weiter auf ortho-Diamine, Oxalsäure, Bezil, Phenanthrenchinon, Ketonsäuren und ähnliche Verbindungen einwirken liess, erhielt er die entsprechenden Derivate des Chinoxalins.

Daraus könnte man den Satz ableiten, dass ein Chinoxalin dann entsteht, wenn auf ein ortho-Diamin eine Verbindung einwirkt, welche in benachbarter Stellung zwei Gruppen besitzt, in denen je ein Sauerstoff an den Kohlenstoff doppelt gebunden ist



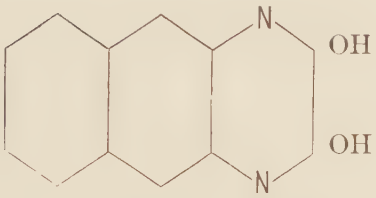
Auf diese Annahme fussend versuchte ich aus Diamidonaphtalin 2.3 dem Chinoxalin entsprechende Derivate darzustellen, was auch in der That gelang.

---

*) B. 29. 2688.

**) B. 17. 318.

Dioxynaphtylchinoxalin.



In einer Porzellanschale wurde Diamidonaphtalin mit Oxalsäure zusammengeschmolzen (t. 130°), diese Schmelze dann mit Wasser aufgekocht und filtrirt. Die auf dem Filter zurückgebliebene Substanz wurde nach vorhergegangenem Auswaschen mit Wasser in überschüssiger Natronlauge gelöst und erwärmt. Alsdann wurde zu der Lösung in kleinen Mengen Salzsäure zugegeben, bis sich ein weisser blättriger Niederschlag gebildet hatte. Dieser wird filtrirt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Filtrat giebt mit Salzsäure einen weissen Niederschlag, der in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist, desgleichen in überschüssiger Salzsäure.

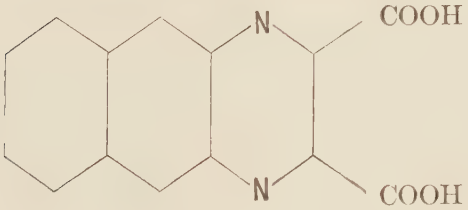
Bei der Schmelzpunktbestimmung blieb die Substanz über 350° noch unverändert.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,2025 g.

Berechnet.	Gefunden.
13,2% N.	13,0% N.

Dicarbonsauresnaphtylenchinoxalin.



Die zur Darstellung dieser Verbindung nötige Dioxyweinsäure wurde auf folgende Weise hergestellt. In 4½ Teilen rauchender Salpetersäure wurde 1 Teil Weinsäure zugegeben, und nachdem solche gelöst war, zu dem Ganzen 1 Teil Schwefelsäure zugefügt.

Der Krystallbrei, welcher dabei entsteht, wird an der Saugpumpe über Glaswolle möglichst von den Säuren befreit und auf einem Thontäller getrocknet. Nachdem solches geschehen, wurde die so dargestellte Dinitroweinsäure in kleinen Portionen in Aether eingetragen und durchgeschüttelt.

Um eine Temperaturzunahme und die damit verbundene Zersetzung zu vermeiden, wurden Eisstücke zu dem Aether zugegeben. Nachdem die Säure eingetragen, liess man die Lösung (die Operation wurde in einem Scheidetrichter vorgenommen) zwei Tage lang stehen. Nach dieser Zeit wird kohlensaures Natrium in den Trichter zugegeben, welches einen Niederschlag von dioxyweinsaurem Natrium bewirkt. Durch Stehen geht nämlich die Dinitroweinsäure in die entsprechende Dioxyverbindung über. Der Niederschlag wurde vom Aether getrennt, getrocknet und in einem luftdichten Gefässe aufgehoben.

Das frisch dargestellte dioxyweinsaure Natrium wurde nun zu einer salzsauren Lösung von Diamidonaphtalin zugegeben. Es entsteht dabei ein Niederschlag, welcher abfiltrirt, in Ammoniak gelöst und mit Essigsäure etwas angesäuert wird. Diese letztere Operation bewirkt das Ausscheiden von Verunreinigungen. Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden in einem Eisschrank gestanden, wird sie filtrirt und mit Salzsäure behandelt. Dabei fällt das Chinoxalinderivat als gelber Niederschlag aus, welcher filtrirt und getrocknet wird.

Schmelzpunkt 192°.

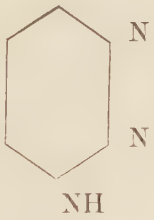
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,208 g.

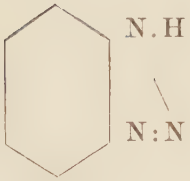
Berechnet.	Gefunden.
2,9% H.	3% H.
62,6% C.	62,1% C.

Schon Ladenburg*) hatte gefunden, dass ortho-Diamine sich gegen Salpetrigesäure abweichend von ihren Isomeren verhalten. So bekam er bei Anwendung der Griess'schen Reaction auf ortho-Phenylendiamin das Phenylenazimid $C_6H_4N_3H$, dessen Konstitutionsformel bis jetzt noch nicht endgültig festgestellt ist.

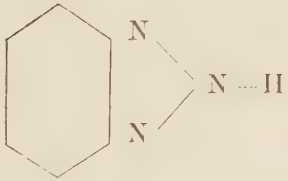
Nach Ladenburg ist sie folgendermassen aufzufassen**)



nach Kekulé



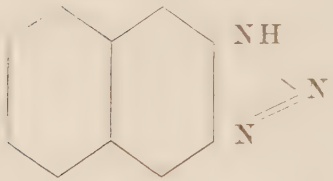
nach P. Griess



Es war anzunehmen, dass auch das Diamidonaphtalin 2.3 eine analoge Verbindung bilden würde, welche Annahme auch durch meine Untersuchung ihre Bestätigung fand.

*) B. 8. 1209.
**) B. 15. 1879.

Naphtylenazimid.



Zu einer salzsauren Lösung von Diamidonaphtalin, wurde eine solche von Natriumnitrit allmälig zugegeben. Die Flüssigkeit wird gelb. Nachdem alles eingetragen war, wurde das Ganze neutralisirt. Es scheiden sich hierbei weisse nadelförmige Krystalle des Azimids aus. Diese werden abfiltrirt, gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt.

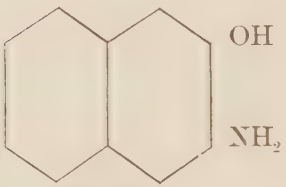
Das Azimid ist in Alkohol leicht löslich, schwerer in Aether, Bezol und Wasser.

Sehmelzpunkt, 187°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet.	Gefunden.
24,8% N.	24,4% N.

Amidonaphtol.



Beim Ausfällen des Diamidonaphtalins mit Natronlauge löste sich, wie oben bemerkt, ein Teil des Niederschlages in dem überschüssigen Alkali auf. Nachdem nun der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt war, fiel beim Neutralisiren der letzteren der gelöste Teil wieder aus Eine nähere Untersuchung zeigte, dass dieses Amidonaphtol 2.3 sei.

Hiernach war zu erschliessen, dass auch Dioxynaphtalin auf eine niedrigere Temperatur mit Ammoniak erhitzt, dasselbe Reactionsproduct geben würde.

Es wurden daher in einer zugeschmolzenen Röhre aus Kaliglas 2—3 g. Dioxynaphtalin mit etwa 30 cc. conc. Ammoniak 12 Stunden lang auf 135°—140° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhren wurde der Inhalt derselben, aus einer braunen Flüssigkeit, braunen Schuppen und einer braunen Masse bestehend in ein Becherglas gethan, mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, hierauf gekocht und heiss filtrirt. Im Filter bleiben neben etwas zersetztem Dioxynaphtalin kleine Glasschuppen, welche von den Röhren stammen, zurück.

Das Filtrat wird zuerst mit Ammoniak und dann bis zur vollkommenen Neutralisation mit Ammoniumcarbonat behandelt. Es entsteht hierbei ein weissgrauer Niederschlag von Amidonaphtol. Um diesen besser abzusaugen, erwärmt man das Ganze bis zum Aufkochen, wobei der Niederschlag coagulirt. Nach dem Erkalten wird er abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Eigenschaften.

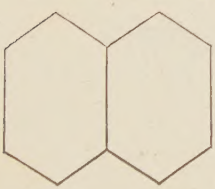
Amidonaphtol ist in Alkohol leicht löslich, desgleichen in Säuren und Alkalien; in Aether und Benzol schwer löslich, ebenso in kaltem Wasser.

Schmelzpunkt 234°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet.	Gefunden.
8,8% N.	8,9 % N.

Die Diacetylverbindung.



In einem Becherglase wurden 2—3 g. Amidonaphtol 2.3 mit Essigsäureanhydryd ½ Stund lang erhitzt. Die braune Flüssigkeit alsdann heiss filtrirt, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisirt. Der braune Niederschlag, der dabei entsteht, wird abgesaugt und aus Essigsäure umkrystallisirt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz 0,201 g.

Berechnet.	Gefunden.
5,3% H.	5,3% H.
69,1% C.	69,3% C.

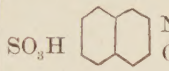
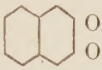
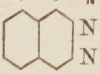
Körper, welche nicht näher untersucht wurden.

In einer Röhre aus leichtschmelzbarem Glase wurde eine Lösung von Dioxynaphtalin in Anilin 12 Stunden lang auf 240° erhitzt. Darauf wurde das Reactionsproduct mit Wasser versetzt und zum Kochen gebracht. Auf diese Weise wird das überschüssige Anilin mit dem Wasserdampfe abgetrieben; im Gefässe dagegen bleibt eine ölige Masse zurück, welche beim Erkalten erstarrt.

Dieselbe ist in Alkohol löslich. Zur Krystallisation kann sie aber nur dadurch gebracht werden, dass man das Lösungsmittel durch langes Stehen verdunsten lässt. Am Boden des Gefässes setzen sich dann durchsichtige, sternförmig gruppirte Nadeln ab, während beim Abkühlen einer gesättigten Lösung sich immer eine schwarze Masse ausscheidet.

Übersicht

der in dieser Arbeit beschriebenen neuen Körper.

Name.	Constitutionsformel.	Schmelzpunkt.
Amidooxysulphoäure R. 2.3.6 . . .		
Dioxynaphtalin 2.3		156°
Diamidonaphtalin 2.3		191°
Diamidodiacetylnaphtalin 2.3 . . .		247°
Naphtylenäthenylamidin 2.3		168°
Dioxynaphtylchinoxalin 2.3		bei 350° unverändert
Naphtylenchinoxalindicarbonsäure 2.3		192°
Naphtylenazimid 2.3		187°
Amidonaphtol 2.3		234°
Amidooxydiacetylnaphtalin 2.3 . . .		